

m242 - EP

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/087818 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09C 3/10, 1/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003347

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. März 2004 (30.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 15 363.2 3. April 2003 (03.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESSER, Anton [DE/DE]; Mönchwörthstrasse 6, 68199 Mannheim (DE).  
BRAIG, Volker [DE/DE]; Goethestrasse 8, 68526 Laden-  
burg (DE). WENDKER, Martin [DE/DE]; Burkhard-  
strasse 9, 67549 Worms (DE). BLUM, Rainer [DE/DE];

Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE). BAUMANN,  
Peter [DE/DE]; Haardstrasse 10, 67459 Böhl-Iggel-  
heim (DE). NEUTZNER, Josef [DE/DE]; Erschigweg  
32, 67434 Neustadt (DE). DUPUIS, Jacques [FR/DE];  
Schwetzingen Strasse 16, 68775 Ketsch (DE). HÄHNLE,  
Hans-Joachim [DE/DE]; Böhlackerstrasse 27, 67435  
Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

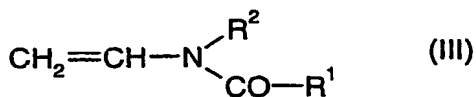
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS ELUTRIATIONS OF FINE-PARTICLED FILLING MATERIALS, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF PAPER CONTAINING FILLING MATERIALS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ANSCHLÄMMUNGEN VON FEINTEILIGEN FÜLLSTOFFEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG FÜLLSTOFFHALTIGER PAPIERE



one monoethylenically unsaturated carboxylic acid with 3 -8 C atoms per molecule and/or the alkali metal, earth alkali metal or ammonium salts thereof and optionally (c) other monoethylenically unsaturated monomers which are free of nitrile groups, and optionally (d) compounds comprising two ethylenically unsaturated double bonds per molecule, and subsequent partial or full hydrolysis separation of groups CO-R<sup>1</sup> from the monomers III polymerized inside the copolymer. The invention also relates to methods for the production of aqueous elutriations and the use thereof as additives to paper material in the production of paper containing filling materials, cardboard containing filling materials or paperboard containing filling materials by dewatering said paper material.

(57) Abstract: Aqueous elutriations of fine-particled filling materials which are at least partially coated with polymers and which can be obtained by treating aqueous elutriations of fine-particled filling materials with at least one water-soluble amphoteric copolymer which can be obtained by copolymerization of (a) at least one n-vinylcarboxylic acid amide of formula (III), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H or C<sub>1</sub>- C<sub>6</sub>-alkyl, (b) at least

(57) Zusammenfassung: Wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, und die erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von (a) mindestens einem n-Vinylcarbonsäureamid der Formel (III), in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und anschliessende teilweise oder vollständige Hydrolyse Abspaltung der Gruppen -CO-R<sup>1</sup> aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III, Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlammungen und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

WO 2004/087818 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

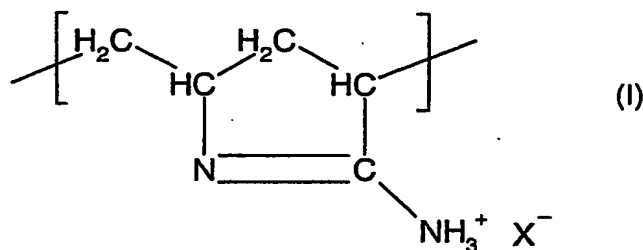
— mit internationalem Recherchenbericht

Wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung füllstoffhaltiger Papiere

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind. Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton und füllstoffhaltiger Pappe.

Aus der EP-B-0 251 182 ist u.a. ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren bekannt, wobei man eine Mischung von N-Vinylformamid und Acrylnitril oder Methacrylnitril in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert und die Polymerisate anschließend durch Behandlung mit Säuren modifiziert. Die modifizierten Polymerisate enthalten Vinylamineinheiten in Form von Salzen, Vinylformamid- und Acrylnitril- bzw. Methacrylnitrileinheiten sowie gegebenenfalls Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten. Die Nacharbeitung von Beispielen dieser Veröffentlichung hat jedoch ergeben, daß die mit Säuren hydrolysierten Polymerisate beträchtliche Mengen an Amidineinheiten der Formel

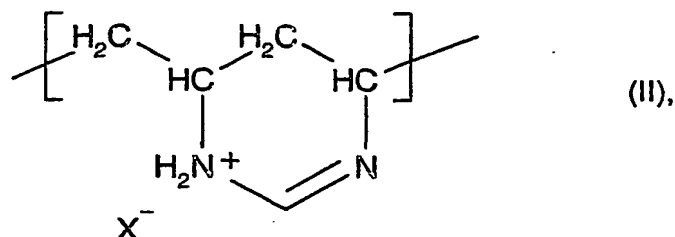


enthalten. Die hydrolysierten Polymerisate werden bei der Herstellung von Papier als Entwässerungsmittel, Retentionsmittel und zur Verfestigung von Papier verwendet.

Aus der EP-B-0 528 409 sind kationische Copolymerisate bekannt, die 20 bis 90 Mol-% Amidineinheiten enthalten. Sie werden durch Copolymerisation von N-Vinylformamid und Acrylnitril und anschließende Hydrolyse der Copolymerisate mit Säuren hergestellt. Die Amidineinheiten enthaltenden Polymeren werden als Flockungsmittel für Schlämme verwendet.

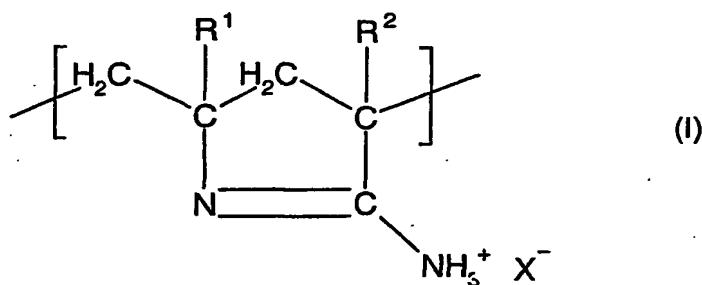
Gegenstand der EP-B-0 672 212 ist die Verwendung von Copolymerisaten, die durch Copolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylimidazol und gegebenenfalls Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copo-

- lymerisaten enthaltenen Vinylcarbonsäureamideinheiten zu Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich sind, bei der Papierherstellung als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention sowie der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers. Wie Analysen ergeben haben, enthalten hydrolysierte
- 5 Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Acrylsäure beträchtliche Mengen an Amidineinheiten der Formel



- 10 in der  $\text{X}^-$  ein Anion bedeutet.

- Aus der JP-A-08059740 ist bekannt, daß man zu wässrigen Suspensionen von anorganischen Teilchen amphotere wasserlösliche Polymeren zusetzt, wobei zumindest ein Teil der Polymeren auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert wird. Die amphoteren Polymeren werden vorzugsweise durch Hydrolysieren von Copolymerisaten aus N-
- 15 Vinylformamid, Acrylnitril und Acrylsäure in Gegenwart von Säuren hergestellt. Sie enthalten 20 bis 90 Mol-% Amidineinheiten der Struktur



- 20 in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils H oder eine Methylgruppe und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten. Die mit solchen Polymeren behandelten Füllstoffslurries werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung der Entwässerung des Papierstoffs und ergibt außerdem eine Ver-
- 25 besserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers sowie eine Verbesserung der Füllstoffretention.

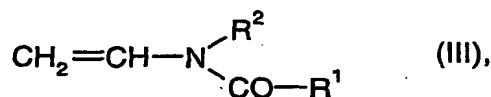
In der US-A-2002/0088579 wird die Vorbehandlung von anorganischen Füllstoffen mit kationischen, anionischen und amphoteren (zwitterionischen) Polymeren beschrieben.

- Die Behandlung besteht dabei in jedem Fall aus mindestens zwei Stufen. Empfohlen wird zuerst die Behandlung mit einem kationischen Polymer und anschließend die Behandlung mit einem anionischen Polymer. In weiteren Schritten können alternierend wieder weitere kationische und anionische Polymere adsorbiert werden. Die wässrigen Suspensionen mit den vorbehandelten Füllstoffteilchen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung führt zu einer Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung einsetzbar sind.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, wobei die Anschlammungen erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

- (a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

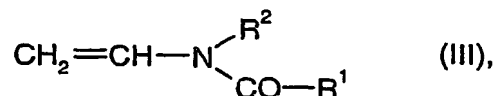
- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III.

Die wässrigen Anschlammungen enthalten beispielsweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines feinteiligen Füllstoffes. Die Menge an amphoteren wasserlöslichen Polymer beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 – 3 Gew.-%, bezogen auf Füllstoffe.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Anschlämmungen, wobei man zu einer wäßrigen Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffes 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff, mindestens eines Copolymeren zusetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III oder die wässrige Anschlämmung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung des genannten amphoteren Copolymeren einträgt und die Bestandteile jeweils mischt.

Die Molmasse der wasserlöslichen amphoteren Polymere beträgt beispielsweise mindestens 10.000, vorzugsweise mindestens 100.000 Dalton und insbesondere mindestens 500.000 Dalton.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen wäßrigen Anschlämmungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltigem Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente in Betracht, z.B. Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenen (GCC) Kalk, Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen. Der Teilchendurch-

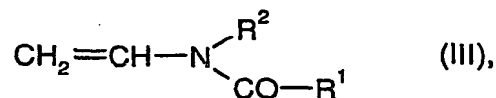
- meßer der feinteiligen Füllstoffe liegt beispielsweise zwischen 40 und 90% kleiner 2µm.

Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Anschlämmung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von Dispergiermitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z.B. Polyacrylsäuren mit einer mittleren Molmasse Mw von beispielsweise 1000 bis 40.000 Dalton. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung wässriger Füllstoffanschlammungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch. Die wässrigen Anschlämmungen enthalten beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%, meistens 15 – 25 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.

Um die erfindungsgemäßen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen herzustellen, behandelt man wässrige Anschlämmungen von gegebenenfalls anionisch dispergierten feinteiligen Füllstoffen mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Polymer. Beispielsweise kann man bis zu einer 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthaltenden wässrigen Anschlämmung 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf Füllstoffe, eines wasserlöslichen amphoteren Polymers zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung eines amphoteren Polymers eintragen und die Komponenten jeweils mischen. Das Behandeln der wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen mit den amphoteren Polymeren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe und wässrigen Lösungen amphoterer Polymere werden die Füllstoffteilchen zumindest teilweise mit den amphoteren Polymeren überzogen bzw. imprägniert. Das Mischen der Komponenten erfolgt beispielsweise in einem Scherfeld. Meistens ist es ausreichend, wenn man die Komponenten nach dem Zusammenbringen rührt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturaxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlämmungen kann beispielsweise in dem Temperaturbereich von 0°C bis 95°C, vorzugsweise 10 bis 70°C erfolgen. Meistens mischt man die Komponenten bei der jeweiligen Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 40°C. der pH-Wert der mit amphoteren Polymeren behandelten wässrigen Anschlämmungen von Füllstoffen beträgt beispielsweise 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, wobei der pH-Wert von Calciumcarbonat enthaltenden Anschlämmungen vorzugsweise mehr als 6,5 beträgt.

Die wasserlöslichen amphoteren Copolymere sind aus der zum Stand der Technik genannten EP-B-0 672 212 bekannt. Sie werden durch Copolymerisieren von

- (a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



5

in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

15

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III hergestellt. Bevorzugt sind wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe, die mit amphoteren Copolymerisaten behandelt sind, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von

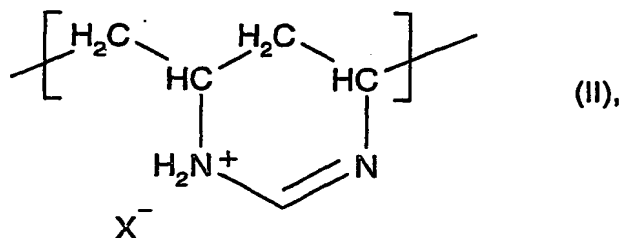
20

- (a) N-Vinylformamid,
- (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind,

25

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamideinheiten in Gegenwart von Säuren, z.B. Salzsäure oder von Basen wie Natronlauge oder Kalilauge. Bei der Hydrolyse der Vinylformamideinheiten mit Säuren oder Basen entstehen Vinylamin- und/oder Amidineinheiten der Formel

30





in der X<sup>-</sup> ein Anion bedeutet. Das ursprünglich anionische Copolymerisat erhält dadurch kationische Gruppen und wird somit amphoter. Die Hydrolyse der einpolymerisierten Monomereinheiten III kann auch enzymatisch erfolgen. Die Amidineinheiten entstehen durch Reaktion benachbarter Vinylamineinheiten mit Vinylformamideinheiten. Im Folgenden wird für die amphoteren Copolymerisate immer die Summe von Vinylamin – und Amidineinheiten angegeben, die aus den einpolymerisierten Einheiten der N-Vinylcarbonsäureamide entstehen.

Beispiele für Monomere der Gruppe (a) sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Die Monomeren der Gruppe (a) können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden.

Als Monomere der Gruppe (b) kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze dieser Carbonsäuren in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itoconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure und Crotonsäure. Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentin.

Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls Monomere der Gruppe (c) in einpolymerisierter Form enthalten, die frei von Nitrilgruppen sind, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylamid und/oder Methacrylamid.

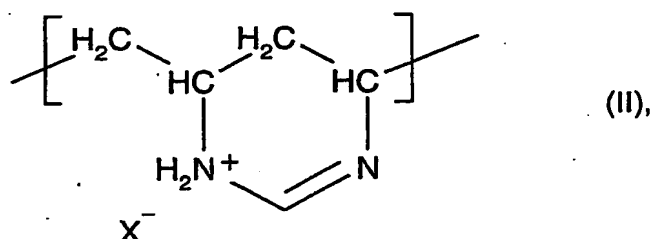
Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere (d) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Methlenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der Gruppe (d) bei der Copolymerisation

eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z.B. 0,001 bis 1 Mol-%.

Die Copolymerisation der Monomeren erfolgt in bekannten Weise, vgl. EP-B-0 672 212, Seite 4, Zeilen 13 – 37. Die Hydrolyse der Copolymeren ist in der genannten EP-Patentschrift auf Seite 4, Zeilen 38 – 58 und auf Seite 5, Zeilen 1 – 25 beschrieben. Bevorzugt werden hydrolysierte Copolymerisate eingesetzt, bei der die Hydrolyse in Gegenwart von Säuren durchgeführt wurde. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Vinylcarbonsäureamidgruppen beträgt beispielsweise 1 bis 98, meistens 10 bis 98 %, vorzugsweise 20 bis 60 Mol-%.

Die hydrolysierten Copolymerisate enthalten beispielsweise

- (i) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- (ii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen und
- (iii) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Vinylamin- und/oder Amidineinheiten der Formel



in der  $\text{X}^-$  ein Anion bedeutet, und gegebenenfalls

- (iv) bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die frei von Nitrilgruppen sind.

Besonders bevorzugt sind solche hydrolysierten Copolymerisate, die

- (i) 5 bis 70 Mol-% Vinylformamideinheiten,
- (ii) 15 bis 45 Mol-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureeinheiten und
- (iii) 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und Amidineinheiten der Formel II

enthalten.

- Die amphoteren Copolymerisate können eine anionische oder eine kationische Überschußladung tragen oder auch elektrisch neutral sein, wenn gleich viele anionische und kationische Gruppen im Copolymerisat vorliegen. In Abhängigkeit vom Ladungszustand der amphoteren Copolymerisate sind die damit hergestellten wässrigen Anschlammungen der Füllstoffe anionisch, kationisch oder elektrisch neutral wenn die amphoteren Copolymerisate die gleiche Menge an kationischer and anionischer Ladung aufweisen.

- Vorzugsweise werden solche amphoteren Copolymerisate eingesetzt, die bei pH 7 sowohl im anionischen als auch im kationischen Bereich eine Ladungsdichte von vorzugsweise höchstens 1 meq/g haben.

- Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotential wurden laseroptisch bestimmt. Für Elektrophoresemessungen wurden die Proben mit einer wässrigen KCl-Lösung (z.B. 10 mMol) auf eine Konzentration für die Messung von 1 Vol.-% verdünnt. Als Messinstrument diente der Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern Instruments Ltd..

- Die Molmassen  $M_w$  der Polymer wurden mit Hilfe von statischer Lichtstreuung bestimmt. Die Messungen wurden bei pH 7,6 in einer 10 mmolaren wässrigen Kochsalzlösung durchgeführt.

- Die Zusammensetzung der Polymere wurde mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurden die Signale der folgenden C-Atome integriert. Als Lösemittel wurde  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet.

Gruppe	Lage des Signals [ppm]	Fläche
-COONa	185	F (Acrylat)
HCOO <sup>-</sup>	172	F (Formiat)
-NHCOH	164-174 <sup>1)</sup>	F (Formamid)
-N=CH-N-	152	F (Amidine)

<sup>1)</sup> mehrere Signale

- Die Anteile der einzelnen Monomereinheiten in Mol % ergibt sich nach folgenden Formeln:

Acrylsäure:  $100 \cdot F(\text{Acrylat}) / [F(\text{Acrylat}) + F(\text{Formiat}) + F(\text{Formamid}) + F(\text{Amidine})]$

- Vinylamin:  $100 \cdot F(\text{Formiat}) / [F(\text{Acrylat}) + F(\text{Formiat}) + F(\text{Formamid}) + F(\text{Amidine})]$

Vinylformamid:  $100 \cdot F(\text{Formamid}) / [F(\text{Acrylat}) + F(\text{Formiat}) + F(\text{Formamid}) + F(\text{Amidine})]$

5    Amidine:             $100 \cdot F(\text{Amidine}) / [F(\text{Acrylat}) + F(\text{Formiat}) + F(\text{Formamid}) + F(\text{Amidine})]$

Als Füllstoffe wurden gefällte Kreide, präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC), gemahlene Kreide (GCC), Kaolin oder Mischungen aus den genannten Füllstoffen eingesetzt.

#### 10    Beispiel 1

6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiß-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 2

25    6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 5 Mol-% Vinylformamideinheiten, 45 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 50 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 400.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiß-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

• Beispiel 3

6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 70 Mol-% Vinylformamideinheiten, 20 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 10 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 700.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heitof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

15 Beispiel 4

6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 30 Mol-% Vinylformamideinheiten, 40 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 400.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heitof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

Beispiel 5

30 6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt and 30 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 40 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 400.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. 35 Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heitof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die e-

elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 6

5 6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von gemahlenem Calciumcarbinat (GCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der PCC-Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 7

20 6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 40 Mol-% Vinylformamideinheiten, 30 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Vinylamin- und Amidineinheiten und einem Molekulargewicht Mw von ca. 500.000 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von Kaolin-Clay-Mischung in Wasser zu. Während der Zugabe dieser Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

30

#### Vergleichsbeispiel 1 nach Beispiel 1 der JP-A-08059740

35 6 g einer 12%igen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren mit einem Gehalt an 35 Mol-% Amidineinheiten der Struktur I, 20 Mol-% Vinylformamideinheiten, 10 Mol-% Vinylamineinheiten, 5 Mol-% Acrylsäureeinheiten und 30 Mol-% Nitrileinheiten und einer Molmasse Mw von 300.000 Dalton wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Wasser verdünnt. Die Grenzviskosität der Polymeren betrug 2,7 dl/g (gemessen mit einem Oswald-Viskosimeter in einer wässrigen NaCl-Lösung bei einem NaCl-Gehalt von 0,1 g/dl und einer Temperatur von 25°C.

40

- Anschließend gab man 150g einer 20%igen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 UpM gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nahm bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

10

##### Papier Typ A

##### Beispiele 8 - 14

- 15 Eine Mischung aus TMP (Thermo-mechanical pulp) und Holzschliff wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 60 – 65 erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35% verdünnt.

- 20 Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel behandelten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin KE 2020). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass der Aschegehalt der mit dem Stoff gefertigten Papierblätter 32% betrug. Außerdem wurden Blätter unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen 20%igen wässrigen Anschlammungen von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC-Slurry), gemahlenem Calciumcarbonat (GCC-Slurry) sowie Kaolin Clay hergestellt.

- 30 Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

35

##### Prüfung der Papierblätter vom Typ A

- 40 Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die Porosität der Blätter nach Bendtsen (ISO 5636-3) geprüft. Die Trockenruffestigkeit der wurde mit

dem IGT- Bedruckbarkeitsprüfer (SO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Papier Typ B

5 Beispiele 15 - 20

10 Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefernulfat wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 -60 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor® PSG ) sowie eine kationische Stärke (HiCat 5163 A) zugegeben. Der Aufschuß der kationischen Stärke erfolgte als 10%ige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5% Handelsware, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5% Stärke, bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35% verdünnt.

20 Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel behandelten Slurries sowie ein kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel (Polymin KE 2020). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass der Aschegehalt der mit dem Stoff gefertigten Papierblätter 20% betrug. Außerdem wurden Blätter unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen 20%-tigen wässrigen Anschlammungen von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC-Slurry) und gemahlenem Calciumcarbonat (GCC-Slurry) hergestellt.

30 Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet.

35

Prüfung der Papierblätter vom Typ B

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die innere Festigkeit nach DIN 54516 ermittelt. Der sogenannte Weißgrad CIE wurde mit einem Spekt-

40



- ralphotometer vom Typ Elrepho SF 400 nach DIN 5033 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

5

Beispiel	Slurry nach Beisp.	Trockenreißlänge (m)	Porosität (ml/min)	IGT
8	1	2213	1675	Sehr gut
9	2	2086	1789	Sehr gut
10	3	2016	1811	Sehr gut
11	4	1987	1698	Gut
12	5	2123	1678	Sehr gut
13	6	2097	1756	Sehr gut
14	7	2145	1541	Sehr gut
Vergleichsbeispiele				
PCC-Slurry ohne Vorbehandlung		1356	1734	Schlecht
GCC-Slurry ohne Vorbehandlung		1247	1876	Schlecht
Kaolin-Clay-Slurry ohne Vorbehand- lung		1415	1476	Schlecht
Slurry nach Ver- gleichsbeispiel 1		1745	1701	Mittel

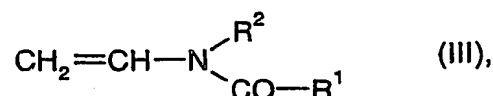
Tabelle 2

Beisp	Slurry nach Beisp.	Trockenreißlänge (m)	CIE-Weisse	Innere Festigkeit [N]
15	1	4176	114,6	23,4
16	2	4098	112,5	22,8
17	3	3987	113,5	22,6
18	4	4123	111,4	23,7
19	5	4076	113,6	23,2
20	6	3951	118,8	22,1
Vergleichsbeispiele				
PCC-Slurry ohne Vorbehandlung		3285	110,7	15,6
GCC-Slurry ohne Vorbehandlung		3020	119,4	15,2
Slurry nach Ver- gleichsbeispiel 1		3675	111,2	17,8

## Patentansprüche

1. Wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



in der  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III.

2. Wässrige Anschlammungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit einem amphoteren Copolymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

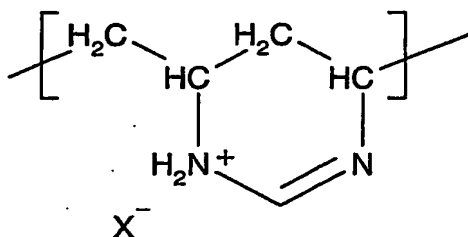
- (a) N-Vinylformamid,
- (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylformamideinheiten in Gegenwart von Säuren oder Basen.

3. Wässrige Anschlammungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 50 Gew. -% mindestens eines feinteiligen Füllstoffes enthalten und

daß die Menge des amphoteren Copolymerisates 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff beträgt.

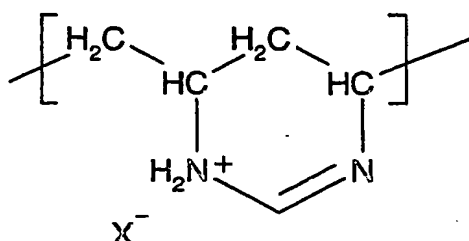
4. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffes enthalten.
5. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die amphoteren Copolymerisate eine Molmasse  $M_w$  von mindestens 10.000 aufweisen.
6. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Vinylcarbonsäureamidgruppen 10 bis 98% beträgt.
7. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierten Copolymerisate
  - (I) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
  - (II) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen und
  - (III) 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Vinylamin- und/oder Amidineinheiten der Formel



in der  $\text{X}^-$  ein Anion bedeutet, und gegebenenfalls

- (iv) bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten, die frei von Nitrilgruppen sind.
8. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die amphoteren Copolymerisate
  - (I) 5 bis 70 Mol-% Vinylformamideinheiten,
  - (II) 15 bis 45 Mol-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureeinheiten und

(III) 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und Amidineinheiten der Formel



enthalten.

5

9. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die amphoteren Copolymerisate eine anionische Überschußladung tragen.

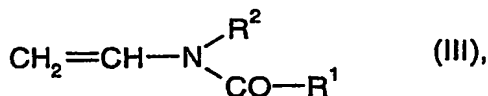
10 10. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die amphoteren Copolymerisate eine kationische Überschußladung tragen.

15 11. Wässrige Anschlammungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die amphoteren Copolymerisate die gleiche Menge an kationischer und anionischer Ladung aufweisen.

20 12. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Anschlammung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wässrigen Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffes 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff, mindestens eines Copolymeren zusetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel

25



In der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  = H oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

30 (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

5

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III oder die wässrige Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung des genannten amphoteren Copolymeren einträgt und die Bestandteile jeweils mischt.

10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet dass die elektrophoretische Mobilität der feinteiligen Füllstoffteilchen der wässrigen Anschlammung bei einem pH von 7 negativ ist oder maximal null beträgt.

15

14. Verwendung der wässrigen Anschlammung nach den Ansprüchen 1 bis 11, als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003347

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09C3/10 C09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/17250 A (SCHLOESSER ULRIKE ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); HEES ULRIKE (DE)) 30 March 2000 (2000-03-30) page 8, column 41 - page 9, column 8 page 11, lines 25-34 page 13, column 27 - page 14, column 7	1-14
A	EP 0 672 212 A (BASF AG) 20 September 1995 (1995-09-20) cited in the application page 2, line 34 - page 3, line 26 page 3, line 57 - page 4, line 19 page 5, line 51 - page 6, line 3	1-13
A	WO 01/29106 A (BASF AG ; XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 26 April 2001 (2001-04-26) claims 1,6,7,10	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2004

Date of mailing of the international search report

05/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003347

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017250	A	30-03-2000	DE 19842952 A1	23-03-2000
			DE 59904116 D1	27-02-2003
			WO 0017250 A1	30-03-2000
			EP 1124874 A1	22-08-2001
			JP 2002526254 T	20-08-2002
			US 6680355 B1	20-01-2004
EP 0672212	A	20-09-1995	DE 4241117 A1	09-06-1994
			AT 139279 T	15-06-1996
			AU 672464 B2	03-10-1996
			AU 5627494 A	04-07-1994
			CA 2145286 A1	23-06-1994
			DE 59302953 D1	18-07-1996
			WO 9413882 A1	23-06-1994
			EP 0672212 A1	20-09-1995
			ES 2088316 T3	01-08-1996
			FI 952739 A	05-06-1995
			JP 8504239 T	07-05-1996
			US 5630907 A	20-05-1997
WO 0129106	A	26-04-2001	DE 19950464 A1	26-04-2001
			DE 10000281 A1	12-07-2001
			AU 7917400 A	30-04-2001
			BR 0014888 A	11-06-2002
			CA 2387816 A1	26-04-2001
			CN 1378567 T	06-11-2002
			WO 0129106 A1	26-04-2001
			EP 1235869 A1	04-09-2002
			JP 2003512485 T	02-04-2003



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003347

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09C3/10 C09C1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/17250 A (SCHLOESSER ULRIKE ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); HEES ULRIKE (DE)) 30. März 2000 (2000-03-30) Seite 8, Spalte 41 - Seite 9, Spalte 8 Seite 11, Zeilen 25-34 Seite 13, Spalte 27 - Seite 14, Spalte 7	1-14
A	EP 0 672 212 A (BASF AG) 20. September 1995 (1995-09-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 26 Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 19 Seite 5, Zeile 51 - Seite 6, Zeile 3	1-13
A	WO 01/29106 A (BASF AG ; XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 26. April 2001 (2001-04-26) Ansprüche 1,6,7,10	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003347

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0017250 A	30-03-2000	DE 19842952 A1	23-03-2000
		DE 59904116 D1	27-02-2003
		WO 0017250 A1	30-03-2000
		EP 1124874 A1	22-08-2001
		JP 2002526254 T	20-08-2002
		US 6680355 B1	20-01-2004
EP 0672212 A	20-09-1995	DE 4241117 A1	09-06-1994
		AT 139279 T	15-06-1996
		AU 672464 B2	03-10-1996
		AU 5627494 A	04-07-1994
		CA 2145286 A1	23-06-1994
		DE 59302953 D1	18-07-1996
		WO 9413882 A1	23-06-1994
		EP 0672212 A1	20-09-1995
		ES 2088316 T3	01-08-1996
		FI 952739 A	05-06-1995
		JP 8504239 T	07-05-1996
		US 5630907 A	20-05-1997
WO 0129106 A	26-04-2001	DE 19950464 A1	26-04-2001
		DE 10000281 A1	12-07-2001
		AU 7917400 A	30-04-2001
		BR 0014888 A	11-06-2002
		CA 2387816 A1	26-04-2001
		CN 1378567 T	06-11-2002
		WO 0129106 A1	26-04-2001
		EP 1235869 A1	04-09-2002
		JP 2003512485 T	02-04-2003